

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



Rec'd PCT/PTO

27 JAN 2005



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 5 日 (05.02.2004)

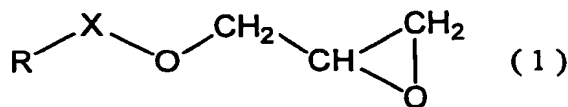
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011521 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 59/20, 59/50, C09J 7/00, 163/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009149
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 18 日 (18.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-219298 2002 年 7 月 29 日 (29.07.2002) JP
特願2002-253218 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 森 俊樹 (MORI, Toshiki) [JP/JP]; 〒305-0005 茨城県 つくば市 天久保 2-1 3-1 0-1 0 6 Ibaraki (JP). 藤木 徹 (FUJIKI, Toru) [JP/JP]; 〒560-0051 大阪府 豊中市 永楽荘 1-4-2 2 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 榎本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND ADHESIVE FILM

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物及び接着性フィルム



(57) Abstract: A thermosetting resin composition which comprises the components (A) and (B) in a total amount of the components (A) and (B) of 90 wt% or above based on the composition; an adhesive film made from the composition; and laminated products produced by laying the adhesive film between adherends and thermosetting the obtained laminate: (A) at least one member selected from among

amino acids and imidazoles, and (B) an epoxy-containing ethylenic copolymer obtained by polymerizing the components (b₁) and (b₂): (b₁) ethylene and/or propylene, and (b₂) a monomer represented by the general formula (1): (1) wherein R is a C₂₋₁₈ hydrocarbon group having a double bond, at least one hydrogen atom of which group may be replaced by halogeno, hydroxyl, or carboxyl; and X is a single bond or carbonyl.

[続葉有]

WO 2004/011521 A1



(57) 要約:

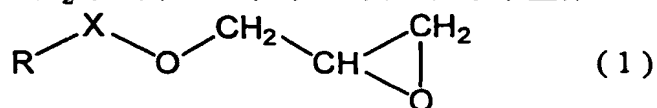
本願発明は、下記 (A) 成分及び (B) 成分を含有し、(A) 成分と (B) 成分の含量の合計が組成物中 90 重量%以上である熱硬化性樹脂組成物、該組成物から得られる接着性フィルム及び該接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化して得られる積層体を提供する。

(A) 成分：アミノ酸及びイミダゾール類から選ばれる少なくとも 1 種

(B) 成分：下記 (b₁) と (b₂) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

(b₁) エチレン及びプロピレンから選ばれる少なくとも 1 種

(b₂) 下記式 (1) で表される単量体



(式中、Rは二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基の水素原子の少なくとも1個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。)

明 細 書

熱硬化性樹脂組成物及び接着性フィルム

技術分野

- 5 本発明は、アミノ酸もしくはイミダゾール類と、エポキシ基含有エチレン系共重合体とからなる熱硬化性樹脂組成物、該組成物から得られる接着性フィルム及び該接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化して得られる積層体に関する。

背景技術

- 10 近年、電気・電子部品の分野では、軽薄、短小化が進められており、半導体封止材料、太陽電池やEL（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシート、基板間の層間絶縁層などの電気・電子部品用接着剤としては、ハンダ等に対する耐熱性（以下、ハンダ耐熱性という）に加え、低弾性率、薄膜化が求められている。そして、電気・電子部品の製造工
15 程を簡略化するために、接着剤の硬化前の形態としては、ドライフィルム状であることが求められている。

- 一方、エポキシ樹脂、エポキシ硬化剤、エポキシ基含有エチレン共重合体およびイミダゾール類からなる樹脂組成物を有機溶剤に溶解したのち塗工し、溶剤を乾燥せしめることにより、ドライフィルム状の接着剤（接着性フィルム）が得られるこ
20 とが、特開2001-240838号公報に開示されている。

発明の開示

- 本発明の目的は、有機溶剤に溶解、塗工及び乾燥の工程を経由することがなくとも、直接、ドライフィルム状に成形し得る熱硬化性樹脂組成物；該組成物を押出
25 成形してなる接着性フィルム；並びに、得られた接着性フィルムと電子・電気部品などの被着体とを接着してなる、接着性及びハンダ耐熱性に優れた積層体を提供することである。

すなわち、本発明は以下の発明に関する。

< 1 > 下記（A）成分及び（B）成分を含有し、（A）成分と（B）成分の含量

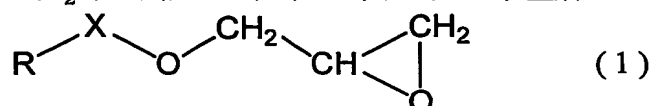
の合計が組成物中 90 重量%以上である熱硬化性樹脂組成物。

(A) 成分：アミノ酸及びイミダゾール類から選ばれる少なくとも 1 種

(B) 成分：下記 (b₁) と (b₂) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

5 (b₁) エチレン及びプロピレンから選ばれる少なくとも 1 種

(b₂) 下記式 (1) で表される単量体



(式中、Rは二重結合を有する炭素数 2～18 の炭化水素基を表し、該炭化水素基の水素原子の少なくとも 1 個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。)

10 <2> (b₂) に由来する構造単位の含有量が (B) 成分 100 重量部に対して、1～30 重量部である<1>に記載の熱硬化性樹脂組成物。

<3> (b₁) に由来する構造単位の含有量が、(B) 成分 100 重量部に対し、30～75 重量部である<1>または<2>に記載の熱硬化性樹脂組成物。

15 <4> (B) 成分が、(b₁) と (b₂) と下記 (b₃) とを重合して得られる共重合体である<1>～<3>のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(b₃) : エチレンと共重合可能な官能基を有し、エポキシ基と反応し得る官能基を有しない単量体であって、(b₁) 及び (b₂) のいずれとも異なる単量体

20 <5> (A) 成分及び (B) 成分の重量比率が、(A) / (B) = 0.1 / 9.9
9～10 / 90 である請求の<1>～<4>のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

<6> さらに、下記 (C) 成分を含有する<1>～<5>のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(C) 成分：酸化防止剤

25 <7> (C) 成分が、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも一種である<6>に記載の熱硬化性樹脂組成物。

< 8 > (A) 成分がアミノ酸であり、該アミノ酸がアミノ酢酸、 β -アラニン、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノヘキサン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸から選ばれる少なくとも1種である< 1 >~< 7 >のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

- 5 < 9 > (A) 成分がイミダゾール類であり、該イミダゾール類が1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル) -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール イソシアヌル酸付加物及び2-メチルイミダゾール イソシアヌル酸付加物から選ばれる少なくとも1種である< 1 >~< 7 >のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。
- 10
- 15

< 10 > < 1 >~< 9 >のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を含有する接着性フィルム。

< 11 > < 1 >~< 9 >のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を押出成形することにより得られる< 10 >に記載の接着性フィルム。

- 20 < 12 > < 10 >または< 11 >に記載の接着性フィルムを、さらに電子線照射することにより得られうる接着性フィルム。

< 13 > 電子線照射が複数回行われることにより得られうる< 12 >に記載の接着性フィルム。

- 25 < 14 > < 10 >~< 13 >のいずれかに記載の接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化することにより得られうる積層体。

発明を実施するための最良の形態

本発明の熱硬化性樹脂組成物（以下、本組成物と記す。）は、前記した（A）成

分及び(B)成分を含有し、(A)成分と(B)成分の含量の合計が組成物中90重量%以上であることを特徴とする。

本発明で用いられる(A)成分は、アミノ酸及びイミダゾール類から選ばれる少なくとも1種である。

- 5 ここで、アミノ酸とはアミノ基及びカルボキシル基を有する化合物であり、具体的には、アミノ酢酸、D-アラニン、L-アラニン、DL-アラニン、 β -アラニン、L-2-アミノアジピン酸、L- α -アミノアジピン酸、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、D-(-)-2-アミノ酪酸、DL-2-アミノ酪酸、L-(+)-2-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、2-アミノイソ酪酸、DL-3-アミノイソ酪酸、アミノ吉草酸、DL- α -アミノカプリル酸、 ω -アミノカプリル酸、1-アミノシクロブタンカルボン酸、1-アミノ-1-シクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-1-シクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-4-シクロヘキセン-1-カルボン酸、1-アミノ-1-シクロペンタンカルボン酸、2-アミノ-1-シクロペンタンカルボン酸、1-アミノ-1-シクロプロパンカルボン酸、DL-2-アミノヘキサン酸、6-アミノヘキサン酸、DL-1-アミノインダン-1-カルボン酸、2-アミノイソ酪酸、5-アミノイソフタル酸、2-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-5-メチル安息香酸、2-アミノ-6-メチル安息香酸、4-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-2-メチルブタンジオン酸、2-アミノ-2-メチルブタン酸、2-アミノ-4-メチルペンタンジオン酸、3-アミノ-4-メチルペンタン酸、2-アミノ-2-メチル-3-フェニルプロパン酸、2-アミノペンタン酸、p-アミノフェニル酢酸、 α -アミノフェニル酢酸、2-アミノ-4-フェニル酪酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げられる。
- 10
- 15
- 20

- 25 中でもアミノ酢酸、 β -アラニン、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノヘキサン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましく、とりわけ、12-アミノドデカン酸が好ましい。

アミノ酸として、「K-37Y」(12-アミノドデカン酸、ピィ・ティ・アイ

・ジャパン（株）製）などの市販のアミノ酸をそのまま使用してもよい。

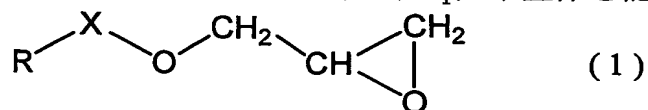
（A）成分におけるイミダゾール類とは、イミダゾール骨格を有する化合物であり、具体的には、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル)-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾール イソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(2-シアノエトキシ)メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール・塩酸塩、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト等が挙げられる。

また、（A）成分として、例えば、「キュアゾール C11Z-A」（2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル)-エチル-s-トリアジン、四国化成（株）製）、「キュアゾール 2PZ-OK」（2-フェニルイミダゾール イソシアヌル酸付加物、四国化成（株）製）などの登録商標で市販されているイ

ミダゾール類をそのまま使用してもよい。

- (A) 成分の中でも、得られる熱硬化性樹脂組成物の熱安定性および経時安定性の観点から上記の中でも、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル) -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾール イソシアヌル酸付加物などが特に好ましい。

- 本発明に用いられる (B) 成分は、(b₁) エチレン及びプロピレンから選ばれる少なくとも1種 (以下、(b₁) 単量体と記す。) と、(b₂) 下記式 (1)

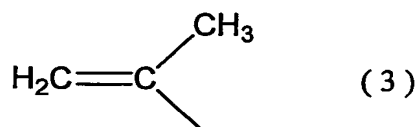
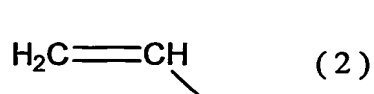


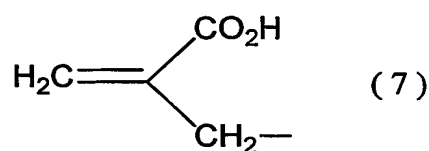
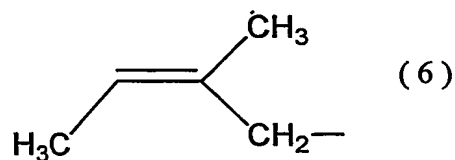
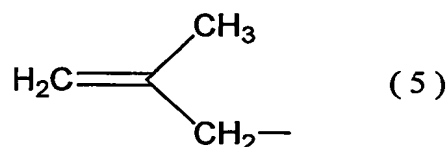
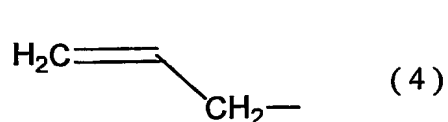
(式中、Rは二重結合を有する炭素数2～18の炭化水素基を表し、該炭化水素基の水素原子の少なくとも1個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。Xは単結合又はカルボニル基を表す。)

- で表される単量体 (以下、(b₂) 単量体と記す。) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体である。

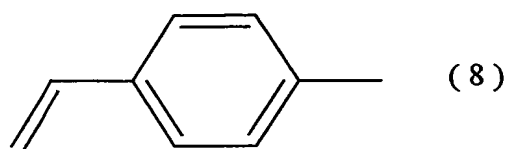
中でも、(b₁) 単量体としては、エチレンが好ましい。

式 (1) における置換基Rとしては、例えば、下記式 (2) ～ (8) などの置換基が挙げられる。





5



また、式(1)におけるXは、式(1)中の酸素原子と置換基Rが直接結合した単結合や、カルボニル基を表す。

- 10 (b₂) 単量体を具体的に例示すれば、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、及びスチレン-p-グリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテルならびにグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びイタコン酸グリシジルエステル等の不飽和グリシジルエステル等が挙げられる。

- 15 (b₂) 単量体に由来する構造単位の含有量は、(B)成分100重量部に対して、通常1~30重量部程度である。(b₂) 単量体に由来する構造単位が1重量部以上であると、得られる接着性フィルムの接着性が向上する傾向にあることから好ましく、30重量部以下であると、接着性フィルムの機械的強度が向上する傾向にあることから好ましい。

- 20 また、(b₁) に由来する構造単位の含有量としては、(B)成分100重量部に對し、30~99重量部程度であることが好ましい。

例えば(b₁) 単量体及び(b₂) 単量体に加えて、(b₁) 単量体及び(b₂) 単量体のいずれとも異なる単量体であって、ビニル基、アルキレン基などのエチレンと共重合可能な官能基を有する単量体(以下、(b₃) 単量体という)を重合させることにより、(B)成分は(b₁) 単量体に由来する構造単位及び(b₂) 単量体に

由来する構造単位に加えて (b₃) 単量体に由来する構造単位を含有していてもよい。尚、(b₃) 単量体には、カルボキシル基 (-COOH) や酸無水物基 (-CO-O-CO-) などのエポキシ基と反応し得る官能基を実質的に含有してはならないが、エステル基はエポキシ基と反応しないので含有していてもよい。

- 5 (b₃) 単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸 t-ブチル及びメタクリル酸イソブチル等の炭素数 3~8 程度のアルキル基を有する α, β-不飽和カルボン酸アルキルエステル; 酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、イソノナン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等の炭素数 2~8 程度のカルボン酸のビニルエステル; 1-ブテン、イソブテンなどの炭素数 4~20 程度の α-オレフィン; ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエンなどの炭素数 3~20 程度のジエン化合物; 塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの炭素数 2~20 程度のビニル化合物などが挙げられる。
- 10
- 15

(b₃) 単量体としては、中でも、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-ブチル、メタクリル酸メチルが好適である。

- 20 (b₃) 単量体に由来する構造単位の含有量としては、(B) 成分 100 重量部に対して、通常、0~70 重量部程度であり、中でも、5~60 重量部程度が好ましい。この含有量が、70 重量部以下であると、高圧ラジカル法等により (B) 成分を容易に製造し得る傾向にあることから好ましい。

- (B) 成分は、ブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体のいずれであってもよく、例えば、日本特許第 2632980 号公報 (対応米国特許第 5032459 号公報) 記載のプロピレン・エチレンブロック共重合体に (b₂) をグラフトさせた共重合体、日本特許第 2600248 号公報記載のエチレン・エポキシ基含有モノマー共重合体に α, β-不飽和カルボン酸エステルを
- 25

グラフトさせた共重合体等が挙げられる。

本発明における（Ｂ）成分の製造方法としては、例えば、原料となる単量体を、エチレン及びラジカル発生剤の存在下に、５００～４０００気圧程度、１００～３００℃程度、適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下又は不存在下に共重合させる方法；

５ ポリエチレン系樹脂に（ b_2 ）単量体などの原料となる単量体をラジカル発生剤とともに混合し、押出機中で熔融グラフト共重合させる方法などが挙げられる。ここで、ポリエチレン系樹脂とは、（ b_1 ）の単独重合体、あるいは（ b_3 ）と（ b_1 ）とからなる共重合体などである。

本発明における（Ｂ）成分としては、JIS K7210に準拠して測定したMFR（メ
10 ルトフローレート）が、通常、１９０℃、２．１６ｋｇ荷重条件下で３０～１００
０ｇ／１０分程度であり、とりわけ５０～５００ｇ／１０分程度であることが好ましい。
MFRが３０以上の場合は得られる熱硬化性樹脂組成物の流動性が向上し、被着体
の表面に凹凸部があってもそれを容易に埋め込む傾向にあることから好ましい。ま
た、１０００以下の場合には、得られる熱硬化性樹脂組成物のハンダ耐熱性が向上
15 する傾向にあることから好ましい。

（Ｂ）成分は商業的に入手可能であり、例えば、「ボンドファースト（登録商標）」シリーズ（住友化学工業（株）製）、「セポルジョンG（登録商標）」シリーズ（住友精化（株）製）、「レクスパールRA（登録商標）」シリーズ（日本ポリ
オレフィン（株）製）などの商業的に入手可能なものを使用することができる。

20

本組成物は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を混合してなるものであり、本組成物は、通常、（Ａ）成分と（Ｂ）成分とが相溶している。また、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の含量の合計は、本組成物に対し、９０重量％以上であり、好ましくは９５重量％以上、更に好ましくは９９重量部以上である。

25 （Ａ）成分及び（Ｂ）成分の重量比率としては、通常、（Ａ）／（Ｂ）＝０．１／９９．９～１０／９０程度であり、好ましくは０．５／９９．５～６／９４である。

また、本組成物には、（Ａ）及び（Ｂ）成分の硬化反応を促進させるため、有機

リン化合物などの（Ａ）及び（Ｂ）成分を除くエポキシ樹脂の硬化促進剤が含有されてもよい。

本組成物は（Ａ）成分、（Ｂ）成分に加えて（Ｃ）成分として酸化防止剤を含有することにより、本組成物をフィルム化した際に、「フィッシュアイ」と呼ばれる不均一な異物の発生を抑制したり、本組成物及び本組成物から得られる接着性フィルムの保管安定性が向上する傾向にあることから、（Ｃ）成分を含有することが好ましい。

（Ｃ）成分としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。酸化防止剤として２種類以上の酸化防止剤を組み合わせ使用してもよく、とりわけ、ゲル防止効果及び着色の観点からフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤のいずれも使用することが好適である。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，６－ジシクロヘキシル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－アミル－４－メチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－オクチル－４－ｎ－プロピルフェノール、２，６－ジシクロヘキシル－４－ｎ－オクチルフェノール、２－イソプロピル－４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール、２－ｔ－ブチル－２－エチル－６－ｔ－オクチルフェノール、２－イソブチル－４－エチル－６－ｔ－ヘキシルフェノール、２－シクロヘキシル－４－ｎ－ブチル－６－イソプロピルフェノール、ｄｌ－α－トコフェロール、ｔ－ブチルヒドロキノン、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－チオビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４’－メチレンビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス〔６－（１－メチルシクロヘキシル）－ｐ－クレゾール〕、２，２’－エチリデンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、

2, 2'-ブチリデンビス (2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)、2-*t*-
ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メ
チルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペン
チルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート、1,
5 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン
、トリエチレングリコールビス [3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロ
キシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス [3-(3, 5
-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオジ
エチレンビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピ
10 オネート]、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒド
ロキシ-ヒドロシンナミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル
ホスホネートジエチルエステル、トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4
-*t*-ブチルベンジル) イソシアヌレート、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4
-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、トリス [(3, 5-ジ-*t*-ブチル-
15 4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、
トリス (4-*t*-ブチル-2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル) イソシア
ヌレート、2, 4-ビス (*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-
ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、テトラキス [メチレン-3
- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン
20 、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) テレフタレ
ート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-
4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2-{ β
-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ
}エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、2,
25 2-ビス [4-(2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナモ
イルオキシ)) エトキシフェニル] プロパン、 β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4
-ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリルエステルなどが挙げられる。

これらの中では、 β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プ

ロピオン酸ステアリルエステル、テトラキス [メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、*d* 1- α -トコフェロール、トリス (2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*t*-ブチルベンジル) イソシアヌレート、トリス [(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンが好ましい。

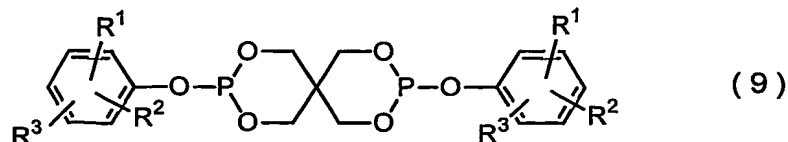
フェノール系酸化防止剤として、商業的に入手可能なフェノール系酸化防止剤を使用してもよく、かかる商業的に入手可能なものとしては、例えばイルガノックス 1010 (Irganox 1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガノックス 1076 (Irganox 1076、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガノックス 1330 (Irganox 1330、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガノックス 3114 (Irganox 3114、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガノックス 3125 (Irganox 3125、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、スミライザー BHT (Sumilizer BHT、住友化学製)、シアノックス 1790 (Cyanox 1790、サイテック製)、スミライザー GA-80 (Sumilizer GA-80、住友化学製)、ビタミン E (エーザイ製) などが挙げられる。

フェノール系酸化防止剤として、2種類以上のフェノール系酸化防止剤を使用してもよい。

リン系酸化防止剤としては、例えばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、(オクチル) ジフェニルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス (ブトキシエチル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル)-1, 1, 3-トリス (2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)

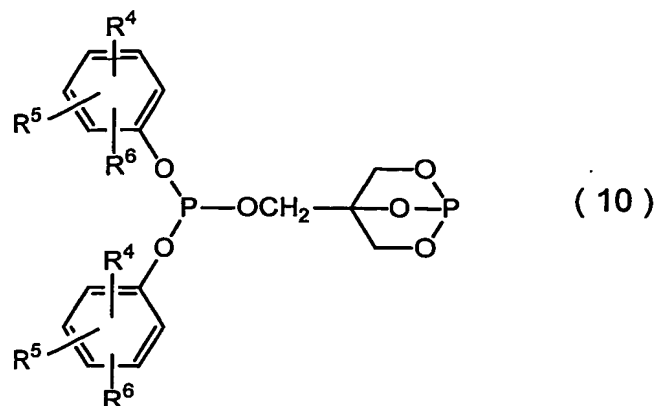
- ブタンジホスファイト、テトラ ($C_{12} \sim C_{15}$ 混合アルキル) -4, 4' -イソ
 プロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ (トリデシル) -4, 4' -ブチ
 リデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) ジホスファイト、トリス (3,
 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ホスファイト、トリス (モノ
 5 ・ジ混合ノニルフェニル) ホスファイト、
 水素化-4, 4' -イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス (オク
 チルフェニル) ビス [4, 4' -ブチリデンビス (3-メチル-6-tert-ブチルフェ
 ノール)] -1, 6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル (4, 4' -
 イソプロピリデンジフェノール) ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステア
 10 リルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス [4, 4' -イソプロピリデン
 ビス (2-tert-ブチルフェノール)] ホスファイト、ジ (イソデシル) フェニルホ
 スファイト、4, 4' -イソプロピリデンビス (2-tert-ブチルフェノール) ビス
 (ノニルフェニル) ホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホス
 ファフェナンスレン-10-オキサイド、ビス (2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メ
 15 チルフェニル) エチルフォスファイト、2- [{2, 4, 8, 10-テトラ-tert-
 ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2] -ジオキサホスフェピン-6-イル} オ
 キシ] -N, N-ビス [2- [{2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ
 [d, f] [1. 3. 2] -ジオキサホスフェピン-6-イル} オキシ] エチル]
 エタンアミン、6- [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニ
 20 ル) プロポキシ] -2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ [d, f] [1.
 3. 2] -ジオキサホスフェピンなどが挙げられる。

また、ビス (ジアルキルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトエステル
 としては、下記式 (9)



- 25 (式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~9程度の
 アルキル基等を表す。)

で示されるスピロ型化合物、又は、下記式 (10)



(式中、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～9程度のアルキル基等を表す。)

で示されるケージ形化合物などが挙げられる。

- 5 このようなホスファイトエステルとしては、通常、式(9)と(10)の混合物が使用される。

ここで、 $R^1 \sim R^6$ がアルキル基の場合、分枝のあるアルキル基が好ましく、中でも t -ブチル基が好適である。

また、フェニル基における $R^1 \sim R^6$ の置換位置は、2, 4, 6位が好ましい。

- 10 ホスファイトエステルの具体例としては、ビス(2, 4-ジ- t -ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ- t -ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト等が挙げられ、また、炭素とリンとが直接結合した構造を持つホスフォナイトとしては、例えば、テトラキス(2, 4-ジ- t -ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイトなどの化合物が挙げられる。
- 15

リン系酸化防止剤として、商業的に入手可能なものを使用することもでき、例えばイルガフォス168(Irgafos 168、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガフォス12(Irgafos 12、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、イルガフォス38(Irgafos 38、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、アデカスタブ329K(ADK STAB 329K、旭電化製)、アデカスタブPEP36(ADK STAB PEP36、旭電化製)、アデカスタブPEP-8(ADK STAB PEP-8、旭電化製)、S a

20

n d s t a b P-E P Q (クラリアント製)、ウェストン 6 1 8 (Weston 618、GE 製)、ウェストン 6 1 9 G (Weston 619G、GE 製)、ウルトラノックス 6 2 6 (Ultranox 626、GE 製)、スミライザー G P (Sumilizer GP、住友化学製) などが挙げられる。

5 リン系酸化防止剤として、2 種類以上のリン系酸化防止剤を使用してもよい。

リン系酸化防止剤の中では、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンジホスフォナイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、2-
10 {2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2]-ジオキサホスフェピン-6-イル} オキシ] -N, N-ビス [2- [{2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2]-ジオキサホスフェピン-6-イル} オキシ] エチル] エタンアミン、6- [3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ] -2, 4, 8, 10-テトラ-*t*-ブチルジベンズ [d, f] [1. 3. 2]-ジオキサホスフェピンが好ましい。
15

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-、ジミリスチル-、ジステアシル-などのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル-、オクチル-、ラウリル-、ステアシル-などのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール (例えば
20 グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート) のエステル (例えばペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート) などが挙げられる。

さらに具体的には、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアシルチオジプロピオネート、ラウリルステアシルチオジプロ
25 ピオネート、ジステアシルチオジブチレート、などが挙げられる。

これらの中では、ペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネートが好ましい。

イオウ系酸化防止剤、商業的に入手可能なものを使用することもでき、例えば、

スミライザーTPS (Sumilizer TPS、住友化学製)、スミライザーTPL-R (Sumilizer TPL-R、住友化学製)、スミライザーTPM (Sumilizer TPM、住友化学製)、スミライザーTP-D (Sumilizer TP-D、住友化学製) などが挙げられる。

5 イオウ系酸化防止剤として、2種類以上のイオウ系酸化防止剤を使用してもよい。

10 アミン系酸化防止剤としては、例えば、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンの重合体、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-1, 4-フェニレンジアミンなどが挙げられる。

本組成物における(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、通常0.005~2重量部程度、好ましくは0.01~1重量部程度、さらに好ましくは0.05~0.5重量部程度である。

15 本組成物は、上記(A)成分と(B)成分を含有するものであり、その製造方法としては、例えば、(A)成分を一軸もしくは二軸のスクリー押出し機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で、通常、120℃~200℃程度で熔融混練し、(B)成分を混合する方法；(A)成分と(B)成分をドライブレンドして一軸もしくは二軸のスクリー押出し機、バンバリーミキサー、ロール、各種
20 ニーダー等で、通常、120℃~150℃程度で熔融混練する方法などが挙げられる。ここで、(B)成分が塊状の場合は、フェザーミル、奈良式粉碎機、エアーミル等の粉碎機で粉体状としてから混合することにより、熔融混練が簡素化されることから好ましい。

25 また、前記(C)成分を含有する本組成物を製造する場合には、(C)成分は(A)成分とともに熔融混練することが好ましい。

さらに、フェノール樹脂、酸無水物等のエポキシ硬化剤、着色剤、無機フィラー、加工安定剤、耐候剤、熱安定剤、光安定剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤を本組成物に含有させてもよい。

本組成物をソルダーレジストに供する場合、プリント配線板の表面の導体回路をマスクするために、着色剤として、フタロシアニングリーン、カーボンブラックなどの色素、顔料等を通常、使用する。

- 5 本発明の接着性フィルム（以下、本接着性フィルムと記す。）は、本組成物が薄層状（フィルム状）の形態になっているものであり、その製造方法としては、例えば、（I）本組成物をTダイ押出機などでフィルム状に押出成形する方法、（II）本組成物をTダイ押出機などで支持基材にフィルム状に押出成形する方法、（III）（I）で得られたフィルムを支持基材に積層する方法、などが挙げられる。中でも、電気・電子部品用には、（II）で得られる本接着性フィルムが好適である。

10 ここで、押出成形して得られるフィルムの製造方法（例えば、上記（I）及び（II）の製造方法）についてさらに説明すると、Tダイとチルロール間の距離（エアギャップ）は、通常、約10cm以下であり好ましくは約8cm以下、特に好ましくは約6cm以下である。エアギャップが10cm以下であるとフィルム切れや、一般に「片肉」と呼ばれるフィルムの厚みがばらつく状態が抑制される傾向にあることから好ましい。

押出成形による方法において、本組成物は熔融混練され、押出成形されるが、該熔融混練温度としては使用する樹脂の熔融温度以上で、120℃程度以下であることが好ましく、とりわけ、90℃～110℃程度の熔融混練温度が好適である。該
20 熔融混練温度が120℃以下であると、得られる接着性フィルムの「フィッシュアイ」が低減される傾向にあることから、好ましい。

押出成形して得られる本接着性フィルムの厚みとしては、通常、5μm～2mm程度であり、好ましくは8μm～1mmである。

尚、支持基材としては、例えば、4-メチルー1-ペンテン共重合体からなるフィルムなどのポリオレフィン系フィルム、酢酸セルロースフィルム、熱硬化性樹脂組成物からなる層に接する面にシリコン系離型剤あるいはフッ素系離型剤が塗布された離型紙、離型ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムなどが挙げられる。

本接着性フィルムを被着体と積層したのち、熱硬化することにより得られる積層体の製造においては、本接着性フィルムを被着体と積層する前または積層後でかつ熱硬化前に、本接着性フィルムに電子線照射を行うことにより、熱硬化時における本
5 接着性フィルムに由来する樹脂成分の流出による被着体のはみ出しを防止できるので好ましく、被着体と本接着性フィルムとを積層した後、熱硬化する前に電子線照射を行うと、前記樹脂のはみ出し防止効果に加えて、本接着性フィルムの耐熱性を向上させることができるので、より推奨される。

用いられる電子線は、電圧によって加速された電子の束であり、50～300 kV 程度
10 の電圧で加速させる低エネルギー型電子線、300～5000 kV 程度の電圧で加速させる中エネルギー型電子線、5000～10000 kV 程度の電圧で加速させる高エネルギー型電子線に分類されるが、本発明において適用する場合には、通常、低エネルギー型電子線が用いられる。

電子加速器としては、例えば、リニアカソード型、モジュールカソード型、薄板
15 カソード型、低エネルギー走査型などが挙げられる。

電子線の照射方法としては、例えば、窒素などの不活性ガス雰囲気下にて、押出成形して得られた本接着性フィルムおよび支持基材からなる積層体の支持基材で覆われていない片面のみに電子線を照射する方法；該積層体の支持基材で覆われた面に電子線を照射する方法；該積層体から支持基材を剥離して、本接着性フィルムの
20 片面又は両面に電子線を照射する方法；該積層体から支持基材を剥離して、後述する被着体に予め積層したのち、電子線を照射する方法などが例示される。

所望の電子線量を1回で照射してもよいが、例えば、80 kGy程度以上の電子線を照射する場合、電子線照射後の接着性フィルムの外観を保持したり、電子線照射により接着性フィルムの架橋密度をより増加させるために、複数回、例えば2回
25 程度、電子線を照射するのが好ましい。

電子線の合計照射線量は、通常、10～300 kGy程度、好ましくは、50～250 kGy程度である。照射線量が10 kGy以上であると、加熱接着時および熱硬化時にフィルムを圧延した際の被着体表面の隠蔽効果が向上する傾向があるこ

とから好ましく、300kGy以下の場合には、被着体の凹凸に従って接着性フィルムが埋め込まれ、密着性が向上する傾向にあることから好ましい。

本発明の積層体（以下、本積層体と記す。）は、本接着性フィルムを被着体と積
5 層したのち、熱硬化してなる積層体である。前記した如く、熱硬化する前（被着体
への積層前または後）に、予め本接着性フィルムを電子線照射しておくことが好ま
しい。

被着体は異なる2種類以上の被着体を用いてもよい。

本積層体の製造方法を支持基材が積層されている本接着性フィルムを具体例とし
10 て説明すると、本接着性フィルムから支持基材を剥離し、本接着性フィルムの両面
又は片面に被着体を積層したのち熱硬化する方法；本接着性フィルムの支持基材を
積層していない面に被着体を積層したのち、接着性フィルムから支持基材を剥離し
、必要に応じて、支持基材を剥離した面に該被着体とは異なる被着体を積層したの
ち熱硬化する方法；本接着性フィルムの支持基材を積層していない面と被着体とを
15 積層し、熱硬化したのち、接着性フィルムから支持基材を剥離する方法などが挙げ
られる。

本積層体を製造するための熱硬化条件としては、100℃～350℃程度、好ま
しくは120～300℃程度、とりわけ好ましくは160～200℃程度にて、約
10分～3時間程度保持させる条件が挙げられる。保持温度が100℃以上である
20 とハンダ耐熱性を得るまでの熱硬化時間が短縮される傾向にあるので好ましく、ま
た、350℃以下であると本接着性フィルムの熱劣化が少なく好ましい。

また、熱硬化する際に、加熱可能なプレス機を用いて、0～6MPaで加圧しても
よい。

本積層体に用いられる被着体の材料としては、例えば本接着性フィルムと接着し
25 得る材料が挙げられる。具体的には、例えば、金、銀、銅、鉄、錫、鉛、アルミニ
ウム、シリコンなどの金属、ガラス、セラミックスなどの無機材料；紙、布などの
セルロース系高分子材料、メラミン系樹脂、アクリル・ウレタン系樹脂、ウレタン
系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン・アクリロニトリル系共重合体、ポリ

カーボネート系樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの合成高分子材料等が挙げられる。

被着体の材料は、2種以上の材料からなる混合物や複合材料（composit material）であってもよい。また、本積層体が、異なる2つの被着体を本接着性フィルムを介して接着してなるものである場合、2つの被着体を構成する材料は、同じ種類の材料でも異なる種類の材料のいずれでもよい。

被着体の性状としては特に限定されないが、例えば、フィルム状、シート状、板状、繊維状などが挙げられる。

また、被着体は、必要に応じて、離型剤処理、メッキなどの被膜処理、本組成物以外の樹脂組成物からなる塗料による塗膜処理、プラズマやレーザーなどによる表面改質処理、表面酸化処理、エッチングなどの表面処理等を実施したものであってもよい。

被着体として、合成高分子材料及び金属の複合材料である集積回路、プリント配線板などの電子・電気部品等が好ましく用いられる。

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

(A)、(B)及び(D)成分は以下を使用した。なおMFR（メルトフローレート）はJIS-K7210に準拠し、190℃、2160g荷重の条件下で測定した値を示す。

< (A) 成分 >

A-1 : 2, 4-ジアミノ-6- (2'-ウンデシルイタゾール) -エチル-S-トリアジン、
(四国化成(株) 製「キュアゾール C11Z-A」)

A-2 : 2-フェニルイタゾール イソシアヌ酸付加物
(四国化成(株) 製「キュアゾール 2PZ-OK」)

A-3 : ピイ・ティ・アイ・ジャパン (株) 製「K-37Y」、
主成分 : 12-アミノドデカン酸

< (B) 成分 >

B-1 : 住友化学工業 (株) 製 エチレン-グリシジルメタクリレート
共重合体、

- 5 グリシジルメタクリレートに由来する構造単位の含有量
 18.0重量%、
 (MFR=350 g/10分)

< (C) 成分 >

- 10 C-1 : β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオン
 酸ステアリルエステル

(フェノール系酸化防止剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製
Irganox 1076)

C-2 : トリス (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト

- 15 (リン系酸化防止剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製
 Irgafos 168)

C-3 : ペンタエリスリルテトラキス-3-ラウリルチオプロピオネート

(イオウ系酸化防止剤、住友化学製 Sumilizer TP-D)

20 実施例 1

(1) < 熱硬化性樹脂組成物の製造例 >

- A-1 (1部)、B-1 (100部)、D-1 (0.1部)、D-2 (0.1部)
およびD-3 (0.05部) をドライブレンドし、 $\Phi 30$ mmの同方向二軸押出し
機 (L/D=42) に供給し、120℃の温度下、180 rpmのスクリー回転
25 数、16 Kg/時間の供給速度にて熔融混練して、熱硬化性樹脂組成物を得た。

(2) < 接着性フィルムの製造例 >

(株) 東洋精機製ラボプラスミル $\Phi 20$ mm押出し機T-ダイス付を用いて、
押出し機シリンダー温度を100℃、T-ダイス温度を90℃、およびエアギャッ

プは2 cmに設定した。前項で得られた熱硬化性樹脂組成物を上記押出し機を用いて、約50 μ m厚みの接着性フィルムを作製した。

(3) <積層体の製造例>

被着体としてプリント配線板（松下電工製 両面銅張り積層板 R-1705）を用い、
5 上記（2）で得られた、厚さ約50 μ mの接着性フィルムを100℃、3MPa、10分の条件で熱圧着したのち、180℃、3MPa、60分の条件で熱硬化させて、積層体を得た。積層体は、次に示すハンダ耐熱性試験およびピール剥離強度試験に供した。

(4) <ハンダ耐熱試験>

上記（3）で得られた積層体を、タバイエスペック製 SOLDERABILITY TESTER EST-11を用い、260℃のハンダ浴へ10秒間浸漬した。これを1サイクルとして6サイクル繰返し後、表面外観を目視観察した。結果を表1に示す。

尚、ハンダ耐熱試験の判定は下記の基準に従った。

○：熱硬化した接着剤層の外観に異常（剥離、膨れ）がなく、ハンダもぐりが
15 ないもの

×：熱硬化した接着剤層の外観に異常（剥離、膨れ）がある、またはハンダもぐりがあるもの

(5) <剥離試験>

上からアルミ箔、補強材（50 μ m厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム）
20 上記（2）で得られた接着性フィルム、被着材（銅箔付基板およびプリント配線板（松下電工（株）製 片面銅張り積層板 R-1705（FR4プリント配線板））の非配線パターン面の面）およびアルミ箔を順次積層し、ヒートシールテスター（テスター産業社製）にて、上部より180℃、0.5MPaの圧力で60分間保持し積層体の一部（25mm幅）を接着した。得られた積層体のアルミ箔を剥がし、温度
25 23℃、湿度50%にて1時間静置した。その後、積層体を10mm幅×100mm長さ（接着長さ25mm）に切り出し、温度23℃、湿度50%にて接着していない部分をつかみ、剥離速度50mm/秒、剥離角度90°でピール剥離試験を実施した。結果を表1に示す。

実施例 2

(A) 成分として A-2 を 2 部用いる以外は、実施例 1 と同様にして熱硬化性樹脂組成物、約 50 μm 厚みの接着性フィルム、及び積層体を得た。ハンダ耐熱試験及び剥離試験の結果を表 1 に示す。

5

実施例 3

(A) 成分として A-3 を 1 部用いる以外は、実施例 1 と同様にして熱硬化性樹脂組成物、約 50 μm 厚みの接着性フィルム、及び積層体を得た。ハンダ耐熱試験及び剥離試験の結果を表 1 に示す。

10

比較例 1

A 成分及び B 成分を使用せずに B-1 のみを用いる以外は、実施例 1 と同様にして熱硬化性樹脂組成物、約 50 μm 厚みの接着性フィルム、及び積層体を得た。ハンダ耐熱試験及び剥離試験の結果を表 1 に示す。

15

(表 1)

| | | 実施例 | | | 比較例 |
|----------|-----------------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 1 |
| 混合 比率 | A-1 (部) | 1 | — | — | — |
| | A-2 (部) | — | 2 | | — |
| | A-3 (部) | | | 1 | |
| | B-1 (部) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | C-1 (部) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | — |
| | C-2 (部) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | — |
| | C-3 (部) | 0.05 | 0.05 | 0.05 | — |
| 剥離 試験 | 樹脂付銅箔 (N/10mm) | 16.8 | 8.9 | 19.9 | 11.1 |
| | FR4 基板 (N/10mm) | 19.3 | 16.2 | 22.6 | 5.8 |
| ハンダ耐熱試験 | | ○ | ○ | ○ | × |

実施例 4

(1) <支持基材を含有する接着性フィルムの製造例>

エアギャップが 4 c m、 ϕ 40mm の T-ダイを備えた押出し機をシリンダー温度を
5 100℃、T-ダイ温度を 90℃ に設定した。続いて、A-1 (1 部)、B-1
(100 部)、C-1 (0.1 部)、C-2 (0.1 部) および C-3 (0.05 部)
) をドライブレンドし、 Φ 30 mm の同方向二軸押出し機 ($L/D=42$) に供給
し、120℃ の温度下、180 r p m のスクリー回転数、16 K g / 時間の供給
速度にて熔融混練した熱硬化性樹脂組成物を、該押出し機にて熔融混練したのち、
10 シリコン系離型剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人デュポ
ンフィルム製 X-31) の離型剤が塗布された面に、該熱硬化性樹脂組成物を押出
成形し、約 15 μ m 厚みの熱硬化性樹脂組成物から得られる層とポリエチレンテレフ
タレートフィルム層 (支持基材層) からなる二層接着性フィルムを得た。

(2) <積層体の製造例>

15 (1) で得られた二層接着性フィルムの熱硬化性樹脂組成物から得られる層側に
、被着体としてプリント配線板 (松下電工製 両面銅張り積層板 R-1705) を積層
し、支持基材の上から 100℃、3MPa、10 分の条件で熱圧着したのち、180℃、3MPa、6
0 分の条件で熱硬化させて、積層体を得た。続いて、得られた積層体を温度 23℃、
湿度 50% にて 1 時間静置した。その後、積層体を 10 mm 幅 \times 100 mm 長さ
20 切り出し、温度 23℃、湿度 50% にて支持基材をつかみ、剥離速度 100 mm /
秒、剥離角度 180° でピール剥離試験を実施した。剥離強度 0.01 N / c m 以
下でポリエチレンテレフタレートフィルム層 (支持基材層) は剥離したが、接着性
フィルムから得られる層は剥離しなかった。

25 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、有機溶剤に溶解、塗工及び乾燥の工程を経由す
ることがなくとも、熱硬化性樹脂組成物から直接、押出成形によって接着性フィ
ルムを与える。接着性フィルムを被着体に接着して得られる積層体は、ハンダ耐熱性
および接着性に優れる。

このような優れた特性を利用して、本発明の積層体は、例えば、半導体封止材料、太陽電池やE L（エレクトロルミネセンス）ランプなどの電子部品封止材料、集積回路／基板間のダイボンディングシートおよび基板間の層間絶縁材料として使用し得る。また、接着性フィルムは基板をハンダから保護するソルダーレジスト、電子部品の製造工程で保護シートなどに供することができる。

請 求 の 範 囲

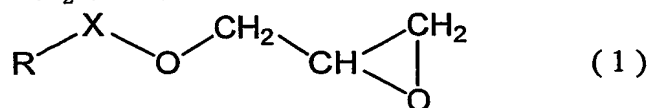
1. 下記 (A) 成分及び (B) 成分を含有し、(A) 成分と (B) 成分の含量の合計が組成物中 90 重量%以上である熱硬化性樹脂組成物。

5 (A) 成分：アミノ酸及びイミダゾール類から選ばれる少なくとも 1 種

(B) 成分：下記 (b₁) と (b₂) とを重合して得られるエポキシ基含有エチレン系共重合体

(b₁) エチレン及びプロピレンから選ばれる少なくとも 1 種

(b₂) 下記式 (1) で表される単量体



(式中、R は二重結合を有する炭素数 2 ～ 18 の炭化水素基を表し、該炭化水素基の水素原子の少なくとも 1 個は、ハロゲン原子、水酸基またはカルボキシル基で置換されていてもよい。X は単結合又はカルボニル基を表す。)

2. (b₂) に由来する構造単位の含有量が (B) 成分 100 重量部に対して、1 ～ 30 重量部である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

3. (b₁) に由来する構造単位の含有量が、(B) 成分 100 重量部に対し、30 ～ 75 重量部である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

4. (B) 成分が、(b₁) と (b₂) と下記 (b₃) とを重合して得られる共重合体である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

20 (b₃) : エチレンと共重合可能な官能基を有し、エポキシ基と反応し得る官能基を有しない単量体であって、(b₁) 及び (b₂) のいずれとも異なる単量体

5. (A) 成分及び (B) 成分の重量比率が、(A) / (B) = 0.1 / 99.9 ～ 10 / 90 である請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

25 6. さらに、下記 (C) 成分を含有する請求の範囲第 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(C) 成分：酸化防止剤

7. (C) 成分が、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びイオウ系酸

化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第6項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

8. (A)成分がアミノ酸であり、該アミノ酸がアミノ酢酸、 β -アラニン、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノヘキサン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

9. (A)成分がイミダゾール類であり、該イミダゾール類が1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾリル)-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン イソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾール イソシアヌル酸付加物及び2-メチルイミダゾール イソシアヌル酸付加物から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

10. 請求の範囲第1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含有する接着性フィルム。

11. 請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物を押出成形することにより得られる請求の範囲第10項に記載の接着性フィルム。

12. 請求の範囲第10項に記載の接着性フィルムを、さらに電子線照射することにより得られうる接着性フィルム。

13. 電子線照射が複数回行われることにより得られうる請求の範囲第12項に記載の接着性フィルム。

14. 請求の範囲第10項または第12項に記載の接着性フィルムと被着体とを積層し、熱硬化することにより得られうる積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G59/20, C08G59/50, C09J7/00, C09J163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/20-32, C08G59/50-52, C09J7/00, C09J163/00-10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|--------------|--|-----------------------|
| X A | JP 9-12797 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; Par. Nos. [0006], [0008], [0013] to [0014] (Family: none) | 1-7, 9 8, 10-14 |
| X A | JP 63-112617 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 May, 1988 (17.05.88), Claims; page 3, lower left column, line 15 to lower right column, line 7; page 4, upper left column, lines 14 to 17 (Family: none) | 1-7, 9 8, 10-14 |
| P, X P, A | JP 2003-137969 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 May, 2003 (14.05.03), Claims; Par. Nos. [0002], [0014], [0025] (Family: none) | 1-7, 9-14 8 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 October, 2003 (17.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2000-290348 A (Toagosei Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Claims (Family: none) | 1-14 |
| A | JP 2001-240838 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 04 September, 2001 (04.09.01), Claims (Family: none) | 1-14 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/20, C08G59/50, C09J7/00, C09J163/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/20-32, C08G59/50-52, C09J7/00, C09J163/00-10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|--------------------|
| X A | JP 9-12797 A (住友化学工業株式会社) 1997. 01. 14, 特許請求の範囲, [0006]段落, [0008]段落, [0013]-[0014]段落 (ファミリーなし) | 1-7, 9 8, 10-14 |
| X A | JP 63-112617 A (住友化学工業株式会社) 1988. 05. 17, 特許請求の範囲, 3 頁左下欄 15 行-右下欄 7 行, 4 頁左上欄 14-17 行 (ファミリーなし) | 1-7, 9 8, 10-14 |
| PX PA | JP 2003-137969 A (住友化学工業株式会社) 2003. 05. 14, 特許請求の範囲, [0002]段落, [0014]段落, [0025]段落 (ファミリーなし) | 1-7, 9-14 8 |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 10. 03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4 J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 2000-290348 A(東亜合成株式会社)2000.10.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-14 |
| A | JP 2001-240838 A(株式会社巴川製紙所)2001.09.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-14 |